

T 1/7

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004569676

WPI Acc No: 1986-073020/198611

**Polymerising alpha olefin - by contacting organo-aluminium cpd. and hydroxyl contg. organic cpd. in inert hydrocarbon and adding titanium tetrachloride**

Patent Assignee: MITSUI TOATSU CHEM INC (MITK )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 61023605	A	19860201	JP 84144442	A	19840713	198611 B
JP 93043723	B	19930702	JP 84144442	A	19840713	199329

Priority Applications (No Type Date): JP 84144442 A 19840713

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 61023605	A		3		
-------------	---	--	---	--	--

JP 93043723	B		4	C08F-010/00	Based on patent JP 61023605
-------------	---	--	---	-------------	-----------------------------

Abstract (Basic): JP 61023605 A

Polymerising alpha-olefin is carried out in presence of catalyst prepd. by contacting organo-Al cpd. and 0.005-0.1 mol of OH-contg. organic cpd. per mol of organo-Al cpd. in inert hydrocarbon cpd. and adding dispersion to TiCl<sub>4</sub> supported on Mg halide.

Pref. supported TiCl<sub>4</sub> is prepd. by co-pulverising MgCl<sub>2</sub> with OH-contg. organic cpd. or dissolving MgCl<sub>2</sub> in alcohol, adding opt. with OH-contg. organic cpd. and co-pptg. TiCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub> and SiCl<sub>4</sub> by alcohol or by prepg. MgCl<sub>2</sub> by adding organic Mg cpd. with halogenating agent and contacting then with TiCl<sub>4</sub> pref. under heating. Organo-Al cpd. is pref. trialkyl Al, dialkyl Al halide or alkyl Al sesqui halide.

OH-Contg. organic cpd. is pref. methanol, ethanol, propanol, butanol, amyl alcohol, hexyl alcohol, 2-ethylhexyl alcohol; phenol, cresol, xylenol, ethylene glycol monoether, diethylene glycol monoether. Contact of organo-Al cpd. and OH-contg. organic cpd. with supported Ti catalyst is carried out in inert hydrocarbon (e.g. hexane, heptane, butane, propane, toluene, benzene, xylene or ethylbenzene). Alpha-olefin is soln., block or gas phase polymerised at room temp. to 90 deg.C and atmos. pressure to 50 kg/cm<sup>2</sup>G.

ADVANTAGE - Catalyst provides high yield of poly-alpha-olefin without degrading stereospecificity.

Derwent Class: A17

International Patent Class (Main): C08F-010/00

International Patent Class (Additional): C08F-004/64; C08F-004/654

?



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 61023605 A

(43) Date of publication of application: 01.02.1986

(51) Int. Cl. C08F 10/00  
C08F 4/64

(21) Application number: 59144442  
(22) Date of filing: 13.07.1984

(71) Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC  
(72) Inventor: ASANUMA TADASHI

(54) POLYMERIZATION OF ALPHA-OLEFIN

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a poly- $\alpha$ -olefin of excellent stereoregularity in good yield, by polymerizing an  $\alpha$ -olefin in the presence of a catalyst obtained by adding a supported transition metal catalyst to an organoaluminum compound subjected to a specified treatment.

CONSTITUTION: A catalyst is obtained by adding a

supported transition metal catalyst prepared by impregnating a magnesium halide (e.g., MgCl) with  $\text{TiCl}_4$  to an organoaluminum compound obtained by treating an organoaluminum compound (e.g., triethylaluminum) with 1/10W1/200mol, per mol of the organoaluminum compound, of a hydroxyl group-containing organic compound (e.g., methanol) in an inert hydrocarbon compound (e.g., hexane). An  $\alpha$ -olefin is polymerized in the presence of said catalyst under conditions including a temperature of room W 90°C and a pressure of normal W 50kg/cm<sup>2</sup>.G.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-23605

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)2月1日

C 08 F 10/00  
4/64

101

7445-4J  
7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称  $\alpha$ -オレフィンの重合方法

⑯ 特 願 昭59-144442

⑰ 出 願 昭59(1984)7月13日

⑱ 発 明 者 浅 沼 正 高石市取石3-4-1-133

⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

 $\alpha$ -オレフィンの重合方法

## 2. 特許請求の範囲

ハロゲン化マグネシウムに四塩化チタンを担持して得た担体付遷移金属触媒と有機アルミニウム化合物からなる触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを重合する方法において、有機アルミニウム化合物に対して1/10~1/200 モル倍の含水酸基有機化合物と有機アルミニウム化合物を不活性炭化水素化合物中で接触処理した後、担体付遷移金属触媒を添加して得た触媒を用いることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は $\alpha$ -オレフィンの重合方法に関する。  
詳しくは担体付遷移金属触媒を用いて特定の方法で $\alpha$ -オレフィンを重合する方法に関する。

## 従来の技術

ハロゲン化マグネシウムなどの担体にハロゲン

化チタンを担持したいわゆる担体付遷移金属触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを重合する方法については特公昭39-12105号で提案されて以来数多くの改良法が提案されている。特に $\alpha$ -オレフィンの重合においては、触媒当りのポリ- $\alpha$ -オレフィンの収率だけでなく得られるポリ- $\alpha$ -オレフィンの立体規則性を高く保つ必要があり、そのために重合に際しエーテル、エステル、アミド、アルコキシケイ素リン酸エステルなどを添加し得られるポリ- $\alpha$ -オレフィンの立体規則性を高く保つことが行われている。

## 発明が解決しようとする問題点

しかしながら得られるポリ- $\alpha$ -オレフィンの立体規則性を高く保つために上記のような立体規則性向上剤を添加すると触媒当りの収率が大幅に低下するという問題があった。

## 問題点を解決するための手段

本発明者らは上記問題を解決する方法について鋭意検討した結果特定の化合物を一定量添加することで得られるポリ- $\alpha$ -オレフィンの立体規則



性を低下させることなく触媒当りの収率を大幅に向上させることができることを見出し本発明を完成した。即ち本発明はハロゲン化マグネシウムに四塩化チタンを担持して得た担体付遷移金属触媒と有機アルミニウム化合物からなる触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを重合する方法において、有機アルミニウム化合物に対して $1/10 \sim 1/200$ モル倍の含水酸基有機化合物と有機アルミニウム化合物を不活性炭化水素化合物中で接触処理した後担体付遷移金属触媒を添加して得た触媒を用いることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法に関する。

本発明においてハロゲン化マグネシウムに四塩化チタンを担持して得た担体付遷移金属触媒としてはすでに多くのものが知られておりその製造法については格別制限はない。例えばハロゲン化マグネシウム、好適には塩化マグネシウムを有機化合物、好適には含酸素有機化合物と共粉砕したもの或は塩化マグネシウムもアルコールなどで溶媒に可溶化し、含酸素有機化合物の存在下又は不存

在下にハロゲン化チタン、ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化ケイ素を添加することで塩化マグネシウムを析出させたもの或は有機マグネシウムを種々のハロゲン化剤で塩化マグネシウムとしたものなどに四塩化チタンを好ましくは加熱条件下に接触することで担体付遷移金属触媒を製造することができる。

本発明において有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライドが好ましく用いられ具体的にはトリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムブロミド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどが市場で入手可能なものとして挙げられる。

本発明において含水酸基有機化合物としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコールなどの脂肪族アルコール、フェノール、クレゾール、キシレノールなどの芳香族アルコール、エチレングリコールのモノエーテル、ジエチレングリコールのモノエーテルなどが挙げられるが好ましくは脂肪族のアルコールである。

本発明において肝要なのは、上記含水酸基有機化合物と有機アルミニウム化合物の割合は $1/10 \sim 1/100$ に保れる必要があり $1/10$ より多いと担体付遷移金属触媒当りの収率が低下し好ましくなく又 $1/100$ より少ないと収率向上がほとんど見られない。

又、担体付遷移金属触媒中のチタンに対する有機アルミニウムの使用量としては $10 \sim 300$ モル倍、又有機アルミニウムに対して $1/2 \sim 1/5$ モル倍のエステル、エーテル、アミド、リン酸エステルなどの立体規則性向上剤を添加すると比較的

高収率でしかも立体規則性の高いポリ- $\alpha$ -オレフィンが得られ好適である。

上記の有機アルミニウムと含水酸基有機化合物の接触は不活性炭化水素化合物（例えばヘキサン、ヘプタン、プロパン、ブタン、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン又はその混合物）中で担体付遷移金属触媒と接触するまえに接触する必要がある。そうでないとむしろ収率を低下させることになる。

本発明において重合法としては、不活性液状媒体を使用する溶媒重合法、液状の $\alpha$ -オレフィンを液状媒体として使用する塊状重合法、さらには実質的に液状媒体の存在しない気相重合法が採用でき、常温 $\sim 90^\circ\text{C}$ 、常圧 $\sim 50\text{ kg/cm}^2$ ゲージの条件で重合するのが一般的である。

#### 実施例

以下に実施例を挙げさらに説明する。

#### 実施例及び比較例

##### A-1) 担体付遷移金属触媒の製造

直径 $1.2\text{ mm}$ の鋼球 $80$ 個入、 $\gamma$ た内容積 $900\text{ ml}$



の粉砕用ポット2個装備した振動ミルを用意する。

このポット中に窒素雰囲気下でポット1つ当たり塩化マグネシウム30g、オルソ酢酸エチル3ml、1,2-ジクロロエタン6mlを加え40時間粉砕し得られた共粉砕物10gを50mlの四塩化チタンと80℃で2時間加熱接触処理し次いでn-ヘプタン1回100mlで7回洗浄して担体付遷移金属触媒を得た。1部をサンプリングしてチタン含量を測定したところ2.3wt%のチタンを含有していた。

A-2)共粉砕時の添加物を、フタル酸ジイソブチル3ml、1,2-ジクロロエタン6mlとした他はA-1)と同様にして担体付遷移金属触媒を得た。

B)200mlの丸底フラスコに充分に乾燥し窒素で置換した表に示す不活性化炭化水素100ml入れ、次いで表に示す含水酸基有機化合物を入れ次いでジエチルアルミニウムクロライド、0.128ml、p-トリルイル酸メチル0.06ml、トリエチルアルミニウム0.08ml、を加え混合後30mgの上記の担体付遷移金属触媒を入れ混合した。

### C)重合

充分に乾燥し窒素で置換した内容積5ℓのオートクレーブを準備する。

B)で得られた触媒混合物及びプロピレン1.5kg、水素1.5Nℓを入れ次いで75℃で2時間重合し未反応のプロピレンをバージし得られたパウダーを60℃ 20mmHgで6時間乾燥し秤量した。又パウダーの1部をソックスレー抽出器を用い沸騰n-ヘプタンで6時間抽出し、沸騰n-ヘプタン抽出残率(以下I Iと略記  $\frac{\text{抽出後パウダー重量}}{\text{抽出前パウダー重量}} \times 100 (\%)$ として算出)及び135℃テトラリン溶液で測定した極限粘度数、かさ比重を測定した。結果は表に示す。

### 発明の効果

実施例にも示すように本発明の方法を実施することにより大幅に担体付遷移金属触媒当りの収率を向上させることができ工業的に価値がある。

実験例	担体付遷移金属触媒	触媒混合条件		重合結果			
		不活性化炭化水素化合物	含水酸基有機化合物添加量*	収率 g/g 担体付遷移金属触媒	極限粘度数	かさ比重 g/ml	I I (%)
実施例1	A-1	n-ヘプタン	メタノール 1/50	12300	1.66	0.41	96.5
実施例2	A-1	n-ヘプタン	ブタノール 1/40	12700	1.65	0.40	96.6
比較例1	A-1	n-ヘプタン	—	10500	1.65	0.41	96.3
実施例3	A-1	トルエン	エタノール 1/60	12000	1.66	0.41	96.7
実施例4	B-1	n-ヘキサン	エタノール 1/50	11800	1.54	0.40	95.6
比較例2	B-1	n-ヘキサン	0	9300	1.56	0.40	95.2
実施例5	B-1	エチルベンゼン	メタノール 1/80	11600	1.58	0.40	95.5

\*対有機アルミニウム化合物